

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 795 190

⑫ N° d'enregistrement national : 00 07689

⑤① Int Cl⁷ : G 03 G 9/087, G 03 G 15/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 16.06.00.

③⑦ Priorité : 17.06.99 JP 99170396; 05.10.99 JP
99283641.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.12.00 Bulletin 00/51.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : RICOH CY LTD — JP.

⑦② Inventeur(s) : SUZUKI MASANORI, MATSUDA
HIRAOKI, SUGIYAMA AKEMI, HIGUCHI HIROTO et
SUGIYAMA TSUNEMI.

⑦③ Titulaire(s) :

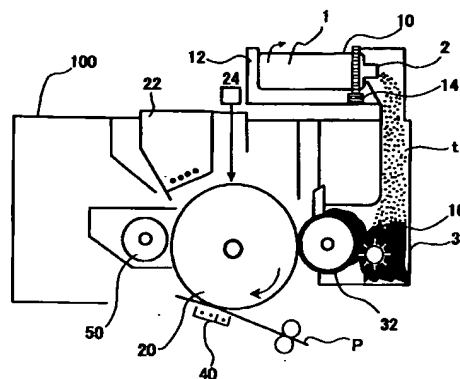
⑦④ Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤④ DEVELOPPATEUR, RECIPIENT DE DEVELOPPATEUR, ET PROCEDE ET APPAREIL DE FORMATION
D'IMAGES.

⑤⑦ L'invention concerne un développeur.

Elle se rapporte à un développeur électrophotographique, comprenant une résine de liant, un colorant et un agent de séparation. La résine de liant comporte un ou plusieurs ingrédients solubles dans le tétrahydrofuranne, et l'ingrédient ou les ingrédients possèdent une distribution de masse moléculaire telle qu'un pic au moins est présent entre 1 000 et 10 000, et le pic a une demi-largeur qui ne dépasse pas 15 000, et de préférence 10 000. La résine de liant est une résine de polyester, et comporte en outre un ou plusieurs ingrédients insolubles dans le chloroforme qui sont présents dans la résine de liant en quantité inférieure à 50 % en poids.

Application à la formation d'images électrophotographiques.



FR 2 795 190 - A1



La présente invention concerne un développeur électrophotographique, utile pour le développement d'images électrostatiques latentes formées par électrophotographie, des procédés d'enregistrement électrostatique, des procédés d'impression électrostatique et des procédés analogues, ainsi qu'un procédé et un appareil de formation d'images électrostatiques mettant en oeuvre ce développeur.

Divers procédés de formation d'images électrostatiques ont été décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 297 691, et dans les demandes publiées de brevet japonais n° 49-23 910 et 43-24 748. Les procédés comportent habituellement les opérations suivantes :

(1) la surface d'un organe de support d'image (photo-récepteur) est chargée (opération de charge),

(2) l'organe de support d'image est exposé à de la lumière pour la formation sur lui d'une image électrostatique latente (opération de formation d'image latente),

(3) l'image latente est développée par un développeur électrophotographique pour la formation d'une image de développeur sur l'organe de support d'image (opération de développement),

(4) l'image de développeur est reportée sur un matériau récepteur (opération de report), et

(5) l'image de développeur disposée sur le matériau récepteur est fixée par application de chaleur, d'une pression, d'une vapeur de solvant ou d'une de leurs combinaisons pour la préparation d'une image de copie (opération de fixage).

Le procédé de développement d'images électrostatiques latentes appartient de façon général à l'un des procédés suivants :

(1) les procédés de développement de type humide mettant en oeuvre un agent liquide de développement contenant un colorant ou pigment coloré fin dispersé dans un liquide, et

(2) les procédés de développement à sec, par exemple les procédés en cascade, les procédés à balai magnétique, et les procédés à nuage de poudre, qui mettent en oeuvre un

agent de développement (développeur) qui contient un agent colorant, tel que du noir de carbone, dispersé dans une résine.

5 Les procédés de développement à sec ont été très utilisés récemment.

Parmi les procédés de fixage d'image de développeur, les procédés qui mettent en oeuvre un rouleau chauffant sont très utilisés car ils ont un bon rendement en énergie. Récemment, l'énergie thermique utilisée pour le fixage des
10 images de développeur a été réduite de plus en plus grâce à une reproduction à grande vitesse et pour des raisons d'économie d'énergie. En outre, il est nécessaire de réduire le temps de mise en température, c'est-à-dire le temps compris entre un état d'attente de l'appareil de formation
15 d'images électrostatiques avant copie et l'état de travail de l'appareil dans lequel une copie peut être réalisée, la consommation d'énergie électrique de l'appareil étant réduite au minimum à l'état d'attente afin que l'environnement soit protégé. Les conditions que doivent remplir
20 les appareils de formation d'images de la prochaine génération sont décrites dans un programme de "gestion par la demande" DSM de l'agence IEA (International Energy Agency). Il est indiqué, parmi ces conditions, que le temps de mise en température ne doit pas dépasser 10 s et que la
25 consommation d'énergie à l'état d'attente, qui change avec la vitesse de copie, ne doit pas dépasser 10 à 30 W dans un copieur dont la vitesse de copie n'est pas inférieure à trente copies par minute. Pour que ces conditions soient remplies, il faut que la consommation d'énergie des copieurs
30 soit réduite considérablement.

On a étudié, pour remplir ces conditions, des dispositifs de fixage ayant un élément de fixage, tel que des rouleaux chauffants, possédant une faible capacité thermique et ayant un court temps de montée en température. Ces dispositifs ne donnent pas cependant les effets souhaités.
35

Il est donc primordial, pour remplir ces conditions, de mettre au point un développeur qui puisse être fixé à basse température, afin que la température de fixage de

l'appareil de formation d'images puisse être réduite. Pour que ces conditions soient remplies, l'appareil de formation d'images doit réduire la température de fixage d'environ 20 °C. En conséquence, il faut un développateur ayant une
5 température de fixage inférieure de 20 °C à celle des développateurs classiques. Il s'agit d'un problème ardu qui ne peut pas être résolu par des techniques classiques. Ceci est dû au fait que, lorsqu'un développateur a une aptitude au fixage à basse température, la plage de températures de
10 fixage et la propriété de conservation du développateur sont détériorées.

Par exemple, les demandes publiées et mises à l'inspection publique de brevet japonais n° 60-90 344 et 3-229 264 ont décrit des développateurs ayant une faible température
15 de fixage et qui contiennent une résine ou une cire à faible température de ramollissement. Cependant, ces développateurs ont tendance à s'agglomérer (c'est-à-dire à poser le problème dit du "collage") dans un dispositif de développement incorporé à un copieur et dont la température est augmentée
20 par la chaleur du dispositif de fixage. En outre, de tels développateurs ont tendance à s'agglomérer lorsqu'ils sont conservés dans des conditions de température élevée, par exemple lorsqu'ils sont conservés dans un entrepôt en été en l'absence d'appareil de conditionnement d'air. En outre, de
25 tels développateurs ont une étroite plage de températures de fixage (c'est-à-dire qu'ils posent facilement un problème de "décalque à chaud").

En conséquence, un développateur ayant une combinaison d'aptitude au fixage à basse température et de bonnes propriétés de conservation n'a pas encore été mis au point.
30

Récemment, la demande de copies de haute qualité a augmenté de plus en plus. Des images possédant de bonnes qualités d'image, par exemple une résolution élevée, ne peuvent pas être obtenues avec un développateur classique
35 dont le diamètre particulaire moyen en volume est compris entre 10 et 15 µm. En conséquence, un développateur ayant un diamètre particulaire moyen relativement petit est nécessaire. Cependant, divers problèmes ont tendance à se poser

lorsqu'un développateur de diamètre particulaire moyen relativement petit est utilisé. Par exemple, un problème de décalque a tendance à apparaître dans le cas des images en demi-teinte, car la quantité de chaleur appliquée aux images de développateur en demi-teinte est extrêmement réduite lorsque les particules de développateur de l'image de développateur sont présentes dans une cavité d'un papier récepteur.

Pour ces raisons, un développateur possédant une combinaison d'une bonne aptitude au fixage à basse température, d'une bonne résistance à la décalque à chaud et de bonnes propriétés de conservation est nécessaire.

Ainsi, l'invention a pour objet la mise à disposition d'un développateur électrophotographique possédant une bonne aptitude au fixage à basse température.

L'invention a aussi pour objet un développateur ayant une bonne résistance à la décalque à chaud et une bonne propriété de conservation à la chaleur.

L'invention a aussi pour objet un procédé et un appareil de formation d'images qui permettent la formation d'une copie par application d'une quantité de chaleur relativement petite, sans poser de problèmes tels que celui d'une décalque.

Ces objets de l'invention peuvent être facilement atteints par utilisation d'un développateur électrophotographique qui contient au moins une résine de liant, un colorant et un agent de séparation, dans lequel la résine de liant contient un ou plusieurs ingrédients solubles dans le tétrahydrofuranne, dans lequel un ou plusieurs ingrédients possèdent une distribution de masse moléculaire, mesurée par chromatographie sur gel GPC, telle qu'un pic au moins est présent dans la plage comprise en 1 000 et 10 000, et le pic a une demi-largeur qui ne dépasse pas 15 000 et, de préférence, 10 000.

La résine de liant contient, de préférence, une résine de polyester. En outre, la résine de liant contient un ou plusieurs ingrédients solubles dans le chloroforme et un ou plusieurs ingrédients insolubles dans le chloroforme, la

quantité des ingrédients solubles étant supérieure à celle des ingrédients insolubles dans le chloroforme.

La résine de liant contient, de préférence, deux types de résine de polyester, la première résine ayant une masse
5 moléculaire relativement faible et la seconde une masse moléculaire relativement élevée, la seconde résine de polyester étant présente dans la première résine de polyester sous forme d'îlots dans une phase continue. Plus
10 précisément, la seconde résine forme un ou plusieurs domaines dans la première résine. La température de ramollissement de la première résine de polyester est de préférence inférieure d'au moins 25 °C à celle de la seconde résine de polyester.

Selon un autre aspect de l'invention, un appareil de
15 formation d'images électrostatiques comporte un flacon de développateur qui contient le développateur précité.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va
suivre d'exemples de réalisation, faite en référence au
20 dessin annexé dont la figure unique est une vue schématique illustrant un mode de réalisation d'appareil de formation d'images selon l'invention.

Les inventeurs ont étudié la résine de liant d'un développeur pour atteindre le premier objet de l'invention. En
25 conséquence, ils ont déterminé que, par utilisation d'une résine dans laquelle les ingrédients de résine de masse moléculaire relativement faible et de distribution de masse moléculaire relativement nette sont présents en quantité aussi grande que possible, le développateur résultant pos-
30 sédait de bonnes propriétés de fixage à basse température.

De manière générale, l'invention concerne un développeur électrophotographique qui contient au moins une
résine de liant, un colorant et un agent de séparation, et le développateur comprend un ou plusieurs ingrédients
35 solubles dans le tétrahydrofuranne (appelé dans la suite THF) et dont la distribution de masse moléculaire, mesurée par chromatographie sur gel GPC, possède au moins un pic présent dans la plage allant de 1 000 à 10 000 et qui a une

demi-largeur qui ne dépasse pas 15 000. Le développateur selon l'invention a d'excellentes propriétés de fixage à basse température.

Dans ce cas, la demi-largeur du pic ne dépasse pas de
5 préférence 10 000 afin que la propriété de fixage à basse température soit excellente.

Les inventeurs ont déterminé que l'aptitude au fixage de développateur dépendait plus des ingrédients de la résine de liant incluse dans le développateur qui sont solubles
10 dans le THF que des ingrédients qui sont insolubles dans le THF. Ils ont déterminé que l'utilisation d'une résine de liant contenant un ou plusieurs ingrédients solubles dans le THF et dont la distribution de masse moléculaire est réglée permettait l'obtention d'un développateur ayant l'aptitude
15 voulue au fixage à basse température.

La résine de liant du développateur selon l'invention n'est pas particulièrement limitée et diverses résines peuvent être utilisées, comme indiqué dans la suite. Parmi celles-ci, les résines de polyester sont avantageuses comme
20 résines de liant.

En particulier, il est avantageux que deux résines de polyester au moins, dont les températures de ramollissement diffèrent d'au moins 25 °C, soient utilisées comme résine de liant. En outre, il est avantageux que chacune des résines
25 de polyester contienne un ou plusieurs ingrédients solubles dans le THF et ayant une distribution de masse moléculaire dans laquelle au moins un pic est présent entre 1 000 et 10 000.

Grâce à l'utilisation d'au moins deux résines de polyester ayant des températures différentes de ramollissement, un développateur ayant une excellente aptitude au fixage à basse température peut être obtenu de façon plus stable que dans le cas de l'utilisation d'une seule résine de polyester comme résine de liant. On considère que la raison en est
30 que, lors de l'utilisation de deux résines de polyester, la distribution de masse moléculaire des ingrédients de faible masse moléculaire peut être facilement réglée, et il est
35 ainsi possible d'augmenter la quantité des ingrédients de

résine de faible masse moléculaire ayant une étroite distribution de masse moléculaire (c'est-à-dire destinés à donner une bonne aptitude au fixage à basse température) avec conservation d'une bonne résistance à la décalque à chaud.

5 En outre, les inventeurs ont déterminé que la résistance à la décalque à chaud et la propriété de conservation (c'est-à-dire de résistance à la chaleur) d'un développateur, dépendaient de la quantité d'un ou plusieurs ingrédients contenus dans le développateur et qui sont
10 solubles dans le chloroforme plutôt que de la quantité d'ingrédients insolubles dans le chloroforme.

 Il est avantageux d'incorporer un ou plusieurs ingrédients insolubles dans le chloroforme à la résine de liant en quantité aussi grande que possible afin que le développateur résultant puisse garder une bonne aptitude au
15 fixage à basse température. La quantité des ingrédients insolubles dans le chloroforme, contenus dans la résine de liant, est, de préférence, inférieure à 50 % et très avantageusement comprise entre 5 et 40 % en poids.

20 Lorsque la résine de liant a une telle constitution, le changement de la distribution de masse moléculaire des ingrédients de faible masse moléculaire de la résine de liant, due à la division des ingrédients de résine de masse moléculaire élevée pendant l'opération de malaxage au cours
25 de la fabrication du développateur, peut être évité. Le développateur selon l'invention a une constitution telle que les ingrédients de résine de masse moléculaire élevée sont présents sous forme d'îlots dans une phase continue des ingrédients de résine de faible masse moléculaire. Plus
30 précisément, les ingrédients de résine de masse moléculaire élevée forment un ou plusieurs domaines dans les ingrédients de résine de faible masse moléculaire. Les ingrédients de résine de masse moléculaire élevée sont présents comme îlots, et ils ne sont pas divisés par la force de
35 cisaillement, si bien que la résistance à la décalque à chaud du développateur résultant peut être accrue.

 Lorsque le développateur contient deux résines de polyester ayant des températures différentes de ramollissement

comme indiqué précédemment, les résines donnent aussi un état d'îlots dans une phase continue dans laquelle les ingrédients de masse moléculaire élevée sont présents sous forme d'îlots dans une phase continue d'ingrédients de faible masse moléculaire. En conséquence, la résistance à la décalque à chaud peut être accrue.

On considère habituellement que la température de ramollissement (c'est-à-dire la propriété de fusion) d'une résine de liant incorporée à un développateur dépend plus de la forme ou structure chimique de la résine de liant que de sa masse moléculaire. Cependant, l'invention repose sur la découverte du fait que la résistance à la décalque à chaud et la propriété de conservation d'un développateur pouvaient être considérablement accrues par réglage de la masse moléculaire de la résine de liant incorporée au développateur.

Lorsque la quantité des ingrédients de faible masse moléculaire augmente dans un développateur, les ingrédients de résine de masse moléculaire élevée sont présents sous forme d'îlots dans une phase continue des ingrédients de résine de faible masse moléculaire au cours de l'opération de malaxage du procédé de fabrication du développateur. La force de cisaillement ou le gradient de vitesse subi par le développateur (résine de liant) dans l'opération de malaxage peut être absorbé par les ingrédients fondus de faible masse moléculaire, si bien que les ingrédients de résine de masse moléculaire élevée, présents sous forme d'îlots, peuvent garder leur masse moléculaire qui n'est pas divisée, et que la résistance à la décalque à chaud du développateur résultant est accrue.

En outre, l'examen réalisé par les inventeurs dans le cas d'une résine ayant une distribution étroite de masse moléculaire comme résine de liant a montré que la réponse à la chaleur du développateur résultant pouvait être améliorée et qu'un développateur ayant des valeurs élevées de la résistance à la décalque à chaud et de la propriété de conservation pouvait être obtenu par réglage de la masse moléculaire de la résine de liant.

Dans les développateurs classiques ayant une aptitude au fixage à basse température, un ingrédient de résine ayant une masse moléculaire moyenne comprise entre 10^5 et 10^7 est en général incorporé au développateur pour donner une
5 combinaison de l'aptitude au fixage à basse température et de la résistance à la décalque à chaud. De tels développateurs ont une bonne résistance à la décalque à chaud sans détérioration de l'aptitude au fixage à basse température, si bien que les développateurs peuvent être utilisés dans
10 l'appareil classique de formation d'images.

Cependant, comme indiqué précédemment, on a récemment demandé un développateur ayant une aptitude plus importante au fixage à basse température. Les inventeurs ont déterminé que l'incorporation à un développateur d'une grande quantité
15 d'ingrédients de résine ayant une telle masse moléculaire médiane (c'est-à-dire comprise entre 10^5 et 10^7) détériorait l'aptitude au fixage à basse température du développateur. En conséquence, ils ont déterminé que, par réduction autant que possible des ingrédients de résine ayant une telle masse
20 moléculaire moyenne, c'est-à-dire par utilisation d'une résine contenant des ingrédients ayant une étroite distribution de masse moléculaire comme résine de liant, ils pouvaient préparer un développateur ayant une bonne réponse à la chaleur. Lorsqu'une résine contenant uniquement les
25 ingrédients de résine de faible masse moléculaire est utilisée comme résine de liant, il n'est pas possible de préparer un développateur ayant une bonne résistance à la décalque à chaud, même lors de l'addition d'un agent de séparation au développateur.

30 Selon l'invention, la résistance à la décalque à chaud peut être conservée par utilisation d'ingrédients de résine insolubles dans le chloroforme, qui sont à un état de gel, avec des ingrédients de résine de faible masse moléculaire, à la place d'ingrédients de résine de masse moléculaire
35 moyenne. Dans le développateur selon l'invention, la quantité des ingrédients de résine de masse moléculaire moyenne, contenus par les développateurs classiques pour la solution du problème de la décalque à chaud, mais qui ont

tendance à empêcher l'obtention de bonnes propriétés de fixage à basse température, est réduite, et des ingrédients de masse moléculaire élevée (ingrédients insolubles dans le chloroforme) sont incorporés à la place. En conséquence, 5 l'aptitude au fixage à basse température du développeur peut être accrue avec conservation d'une bonne résistance à la décalque à chaud.

Lorsque deux types au moins de résines de polyester sont utilisés comme résine de liant dans un développeur, 10 une première résine (appelée dans la suite résine de polyester 1) a une température de ramollissement comprise entre 90 et 110 °C et contient un acide benzènegarboxylique, un anhydride d'acide benzènegarboxylique, un acide dicarboxylique insaturé ou un anhydride d'acide dicarboxylique 15 insaturé, comme ingrédient d'acide carboxylique de la résine polyester. L'autre résine de polyester (appelée dans la suite résine de polyester 2) a, de préférence, une température de ramollissement comprise entre 120 et 160 °C et elle comporte un acide benzènegarboxylique, un anhydride 20 d'acide benzènegarboxylique, un acide dicarboxylique insaturé ou un anhydride d'acide dicarboxylique insaturé, différent de l'ingrédient de la résine de polyester 1, comme ingrédient d'acide polycarboxylique de la résine de polyester.

25 Pour que le développeur possède une combinaison d'une bonne résistance à la décalque à chaud et d'une bonne conservation, la température de ramollissement de la résine de polyester 1 n'est pas inférieure à 90 °C de préférence. Pour que l'aptitude au fixage à basse température du développeur soit bonne, la température de ramollissement de la 30 résine de polyester 1 ne dépasse pas, de préférence, 100 °C.

En outre, pour que le développeur possède une bonne résistance à la décalque à chaud, la température de ramollissement de la résine de polyester 2 n'est pas inférieure, 35 de préférence, à 120 °C. Pour que le développeur possède une bonne aptitude au fixage à basse température, la température de ramollissement de la résine de polyester 2 ne dépasse pas, de préférence, 160 °C.

En outre, les résines de polyester utilisées pour le développateur selon l'invention ont, de préférence, un indice d'acide qui n'est pas inférieur à 8 mg KOH/g afin que le développateur résultant possède une bonne aptitude au
5 fixage à basse température. En outre, les résines de polyester utilisées pour le développateur selon l'invention ont, de préférence, un indice d'acide qui ne dépasse pas 45 mg KOH/g afin que le développateur résultant possède une bonne résistance à la décalque à chaud.

10 En outre, les résines de polyester utilisées pour le développateur selon l'invention ont, de préférence, un indice d'hydroxyle qui ne dépasse pas 50 mg KOH/g afin que le développateur résultant possède de bonnes propriétés de charge.

15 Il est avantageux d'utiliser des résines de polyester qui contiennent différents ingrédients d'acide polycarboxylique, car une large plage de températures de fixage peut alors être donnée au développateur résultant. Ceci est dû au fait que les résines de polyester ont une mauvaise
20 compatibilité les unes avec les autres, si bien que les résines de polyester peuvent facilement donner un état d'îlots dans une phase continue dans lequel la résine ayant la température de ramollissement la plus élevée est présente sous forme d'îlots dans une phase continue de la résine
25 ayant une plus basse température de ramollissement. Ainsi, le développateur résultant possède une combinaison d'une bonne aptitude au fixage à basse température et d'une bonne résistance à la décalque à chaud.

En outre, des composés métalliques d'acide salicylique
30 sont utiles pour l'augmentation de la résistance à la décalque à chaud du développateur.

Le diamètre particulaire du développateur selon l'invention n'est pas limité de façon particulière. Cependant, le diamètre particulaire moyen en volume du développateur est, de préférence, compris entre 5 et 10 μm afin que
35 les images de développateur obtenues possèdent de bonnes qualités, par exemple une bonne résolution.

Le diamètre particulaire moyen en volume d'un développeur peut être mesuré par divers procédés. Selon l'invention, le diamètre particulaire moyen en volume est mesuré par un instrument de comptage "Coulter Counter TA II" fabriqué par Coulter Electronics, Inc.

Selon l'invention, la distribution de masse moléculaire d'une résine est déterminée par chromatographie sur gel (GPC).

La chromatographie sur gel comprend les opérations suivantes :

(1) une colonne est stabilisée dans une chambre chauffée à 40 °C,

(2) un solvant (du tétrahydrofuranne) circule dans la colonne avec un débit de 1 cm³/min, et

(3) 50 à 200 mm³ d'une solution dans le tétrahydrofuranne de l'échantillon à mesurer, présent à une concentration comprise entre 0,05 et 0,06 % en poids, sont injectés dans la colonne pour la détermination de la distribution moléculaire de l'échantillon.

Les mêmes opérations sont exécutées pour quelques résines de polystyrène de référence qui possèdent différentes masses moléculaires et qui ont chacune une masse moléculaire bien définie, pour la préparation d'une courbe d'étalonnage. Il est préférable d'utiliser au moins dix polystyrènes de référence environ pour la préparation de la courbe d'étalonnage. Des polystyrènes de masses moléculaires égales à $6 \cdot 10^2$, $2,1 \cdot 10^3$, $4 \cdot 10^3$, $1,75 \cdot 10^4$, $5,1 \cdot 10^4$, $1,1 \cdot 10^5$, $3,9 \cdot 10^5$, $8,6 \cdot 10^5$, $2 \cdot 10^6$ et $4,48 \cdot 10^6$, qui sont fabriqués par Pressure Chemical Co. ou Tosoh Corp., constituent des exemples de polystyrènes de référence. Un détecteur d'indice de réfraction est en outre utilisé.

Selon l'invention, la concentration des ingrédients de résine insolubles dans le chloroforme est déterminée de la manière suivante :

(1) un échantillon de résine d'environ 1 g est pesé et est ajouté au chloroforme en quantité d'environ 50 g afin que la résine se dissolve,

(2) la solution subit une centrifugation puis une filtration à température ambiante sur un papier filtre 5C spécifié par la norme JIS P3801 (c'est-à-dire un papier filtre capable de séparer de fines particules du fluide de dispersion), et

(3) le résidu qui se trouve sur le papier filtre, constitué des ingrédients insolubles dans le chloroforme, est pesé après vaporisation du chloroforme du résidu.

La concentration des ingrédients insolubles dans le chloroforme dans une résine est déterminée par l'équation suivante :

$$\text{concentration (\% en poids)} = (WR/WI) \cdot 100$$

WR représentant le poids du résidu (g) et WI le poids de l'échantillon de résine (g).

La concentration des ingrédients insolubles dans le chloroforme dans un développateur est déterminée par le procédé déjà indiqué. Cependant, le résidu contient des matières solides telles que des colorants, etc., et la concentration des ingrédients de résine insolubles dans le chloroforme du résidu est déterminée par analyse thermique du résidu.

Selon l'invention, la température de transition vitreuse (Tg) d'une résine de liant est déterminée à l'aide d'un instrument "Rigaku Thermoflex TG8110" fabriqué par Rigaku Corporation. Les mesures sont exécutées à une vitesse d'élévation de température de 10 °C/min.

L'indice d'acide et l'indice d'hydroxyle d'une résine sont déterminés par une méthode indiquée dans la norme JIS K0070.

La température de ramollissement d'une résine de liant est déterminée avec un appareil d'essais d'écoulement "CFR-500" fabriqué par Shimazu Corp., dans les conditions suivantes :

quantité d'échantillon	: 1 cm ² ,
diamètre du dé	: 1 mm,
pression	: 20 bar,
vitesse d'élévation de température	: 6 °C/min

La température de ramollissement est définie sous la forme :

$$\text{température de ramollissement (}^{\circ}\text{C)} = (\text{TS} + \text{TE})/2$$

TS représentant une température de début d'écoulement à laquelle la résine de l'échantillon fond et commence à s'écouler, et TE désigne une température de fin d'écoulement à laquelle la résine de l'échantillon de 1 cm² cesse de s'écouler.

Le procédé de préparation de développateur selon l'invention n'est pas soumis à des restrictions particulières. Des procédés connus de fabrication, tels que les procédés de pulvérisation et les procédés de polymérisation, peuvent être utilisés. En outre, on peut utiliser une combinaison de procédés.

On décrit maintenant les matières constituant du développateur selon l'invention.

Des résines de polyester qui conviennent au développateur selon l'invention comportent des résines connues de polyester qui peuvent être préparées par polymérisation par condensation d'un ou plusieurs alcools et d'un ou plusieurs acides carboxyliques.

Des exemples particuliers d'alcools sont des glycols, tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol et le polypropylèneglycol, les bisphénols étherifiés tels que le 1,4-bis(hydroxyméthyl)cyclohexane et le bisphénol A, et les monomères alcooliques polyhydriques, tels que les monomères alcooliques dihydriques et les monomères alcooliques polyhydriques ayant au moins trois groupes hydroxyles.

Des exemples particuliers d'acides carboxyliques sont les diacides, par exemple l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide succinique et l'acide malonique, et des acides polycarboxyliques ayant au moins trois groupes carboxyles tels que les acides 1,2,4-benzènetricarboxylique, 1,2,5-benzènetricarboxylique, 1,2,4-cyclohexanetricarboxylique, 1,2,4-naphtalènetricarboxylique et 1,2,5-hexanetri-

carboxylique, le 1,3-dicarboxyl-2-méthylèncarboxylpropane, et l'acide 1,2,7,8-octanetétracarboxylique.

Selon l'invention, on utilise de préférence des résines de polyester ayant une température de transition vitreuse (Tg) qui n'est pas inférieure à 55 °C et, de préférence, à 60 °C afin que le développateur résultant possède une bonne propriété de conservation.

On utilise de préférence des résines de polyester comme résine de liant selon l'invention. Cependant, une aptitude au fixage à basse température peut être obtenue avec une ou plusieurs résines autres que les résines de polyester comme résine de liant, lorsque les résines ont la distribution précitée voulue de masse moléculaire.

En outre, lorsque des résines de polyester sont utilisées, une ou plusieurs autres résines peuvent être utilisées en quantité telle que les propriétés du développateur ne sont pas détériorées.

Des exemples particuliers de résines qui peuvent être utilisées comme résine de liant sont les résines styréniques (c'est-à-dire des homopolymères et copolymères de styrène et des produits de substitution du styrène) tels que le polystyrène, le polychlorostyrène, le poly- α -méthylstyrène, les copolymères de styrène et de chlorostyrène, les copolymères de styrène et de propylène, les copolymères de styrène et de butadiène, les copolymères de styrène et de chlorure de vinyle, les copolymères de styrène et d'acétate de vinyle, les copolymères de styrène et d'acide maléique, les copolymères de styrène et d'acrylate (par exemple des copolymères de styrène et d'acrylate de méthyle, de styrène et d'acrylate d'éthyle, de styrène et d'acrylate de butyle, de styrène et d'acrylate de phényle), des copolymères de styrène et de méthacrylate (par exemple des copolymères de styrène et de méthacrylate de méthyle, de styrène et de méthacrylate d'éthyle, de styrène et de méthacrylate de butyle, et de styrène et de méthacrylate de phényle), des copolymères de styrène et de α -chloroacrylate de méthyle, des copolymères de styrène, d'acrylonitrile et d'un acrylate, des résines de chlorure de

vinyle, des résines d'acide maléique modifiées par la colophane, des résines phénoliques, des résines époxydes, des résines de polyéthylène, des résines de polypropylène, des résines ionomères, des résines de polyuréthane, des
5 résines de silicone, des résines cétoniques, des copolymères d'éthylène et d'acrylate d'éthyle, des résines de xylène, des résines de butyral polyvinylique, des résines de pétrole, des résines de pétrole hydrogénées, et des résines analogues.

10 Comme dans le cas des résines de polyester, la température de transition vitreuse de ces résines n'est pas inférieure, de préférence, à 55 °C et très avantageusement à 60 °C, afin que le développeur préparé possède une bonne propriété de conservation.

15 Le procédé de fabrication de ces résines n'est pas particulièrement limité. Des procédés connus de polymérisation, tels que les procédés de polymérisation en masse, en solution, en émulsion et en suspension, peuvent être utilisés.

20 Des matériaux qui conviennent comme colorant dans le développeur selon l'invention comprennent des colorants et pigments connus. Des exemples particuliers des pigments et colorants sont le noir de carbone, le noir de lampe, la poudre noire d'antimoine, le bleu d'aniline, le bleu de
25 phtalocyanine, le vert de phtalocyanine, le jaune "Hansa Yellow G", la laque "Rhodamine 6C Lake", le bleu d'huile de chalcogène, le jaune de chrome, le rouge de quinacridone, le jaune de benzidine, le rose bengale, le triarylméthane et analogue. Ces pigments ou colorants sont utilisés seuls ou
30 en combinaison. Le développeur selon l'invention peut être un développeur noir ou coloré. La concentration de colorant dans le développeur est comprise entre 1 et 30 % en poids, et, de préférence, entre 3 et 20 % en poids par rapport à la résine de liant incorporée au développeur.

35 Un agent convenable de séparation destiné à être utilisé dans le développeur selon l'invention peut être un agent connu de séparation. Parmi les agents de séparation, on utilise de préférence les cires de carnauba qui sont

soumises à un traitement dans lequel les acides gras libres sont extraits des cires, les cires de montagne et les cires de riz oxydées, et leurs combinaisons. Dans le cas des cires de carnauba, il est préférable d'utiliser des cires de carnauba microstallines. En outre, des cires de carnauba ayant un indice d'acide qui ne dépasse pas 5 mg KOH/g et possédant la priorité de se disperser dans le développeur sous forme de particules dont le diamètre ne dépasse pas 1 μ m sont préférables.

10 Les cires de montagne désignent des cires préparées par affinage de matières minérales. On utilise de préférence des cires de montagne possédant des microcristaux et un indice d'acide compris entre 5 et 14 mg KOH/g.

15 Des cires de riz oxydées peuvent être préparées par oxydation à l'air de cires de son de riz. L'indice d'acide des cires oxydées est, de préférence, entre 10 et 14 mg KOH/g.

20 En outre, des vernis de silicone solides, des acides gras supérieurs, des alcools supérieurs, des cires estérifiées de montagne, des cires de polypropylène de faible masse moléculaire et des agents de séparation connus analogues peuvent aussi être utilisés seuls ou en combinaison comme agent de séparation.

25 La concentration d'agent de séparation dans le développeur est comprise entre 1 et 20 parties en poids et, de préférence, entre 3 et 10 parties en poids pour 100 parties en poids de résine de liant incluse dans le développeur.

30 Le développeur selon l'invention peut contenir des adjuvants, tels que des agents de réglage de charge et des agents améliorant la fluidité.

35 Des agents convenables de réglage de charge comprennent des agents connus de réglage de polarité, tels que des colorants de nigrosine, des colorants du type des complexes métalliques, et des sels d'ammonium quaternaire. Ces agents de réglage de polarité sont utilisés seuls ou en combinaison. La concentration d'agent de réglage de charge dans le développeur est comprise entre 0,1 et 10 parties en poids et, de préférence, entre 1 et 5 parties en poids pour

100 parties en poids de la résine du liant incorporée au développateur.

En particulier, des complexes métalliques d'acide salicylique et, de préférence, des complexes contenant un
5 métal dont la valence est au moins égale à 3 et dont le nombre de liaisons de coordination est égal à 6, sont de préférence utilisés comme agent de réglage de charge. Ces composés peuvent former une structure légèrement réticulée par réaction avec un groupe fonctionnel d'une cire, si bien
10 qu'un développateur ayant une bonne résistance à la décalque à chaud et de bonnes propriétés de charge peut être réalisé. Des exemples particuliers de métaux dont la valence est au moins égale à 3 sont Al, Fe, Cr et Zr.

Des agents convenables qui améliorent la fluidité et
15 qui sont destinés à être utilisés dans le développateur selon l'invention sont des agents connus qui augmentent la fluidité, tels que la silice, l'oxyde de titane, le carbure de silicium, l'oxyde d'aluminium, et le titanate de baryum. La concentration des agents qui augmentent la fluidité dans
20 le développateur est comprise entre 0,1 et 5 parties en poids et, de préférence, entre 0,5 et 2 parties en poids pour 100 parties en poids du développateur.

Le développateur selon l'invention peut être un développateur magnétique qui contient un matériau magnétique.
25 Des matériaux magnétiques qui conviennent pour le développateur sont des oxydes de fer, tel que la magnétite, l'hématite et la ferrite, des métaux, tels que le fer, le cobalt et le nickel, et leurs alliages métalliques ou mélanges avec l'aluminium, le cuivre, le plomb, le magnésium, l'étain, le zinc, l'antimoine, le béryllium, le
30 bismuth, le cadmium, le calcium, le manganèse, le sélénium, le titane, le tungstène, le vanadium, et analogue. Parmi ces composés, la magnétite est avantageuse à cause de ses bonnes propriétés magnétiques.

35 Le diamètre particulaire moyen des matériaux magnétiques est, de préférence, compris entre 0,1 et 2 μ m. La concentration du matériau magnétique dans le développateur est comprise entre 15 et 200 parties en poids et, de

préférence, entre 20 et 100 parties en poids pour 100 parties en poids de la résine de liant comprise dans le développateur.

5 Le développateur selon l'invention peut être utilisé comme agent de développement à un seul composant ou dans des agents de développement à deux composants dans lesquels le développateur est mélangé à un véhiculeur.

10 Des matériaux qui conviennent comme véhiculeur dans un agent de développement à deux composants sont les matériaux connus de véhiculeur tels que les poudres magnétiques, par exemple les poudres de fer, les poudres de ferrite et les poudres de nickel, les perles, tels que les perles de verre, et analogue.

15 Ces différents matériaux peuvent être revêtus d'une résine. Des résines qui conviennent pour le revêtement de ces matériaux de véhicule sont des copolymères de styrène et acryliques, des résines de silicone, des résines d'acide maléique, des résines contenant du fluor, des résines de polyester, des résines époxydes et analogue. Lors de l'uti-
20 lisation de copolymères de styrène et acrylique, on utilise de préférence des copolymères ayant un motif répétitif de styrène en quantité comprise entre 30 et 90 % en poids pour l'obtention d'un véhiculeur ayant de bonnes propriétés d'application de charge et une bonne durée de vie. Lorsque
25 des matériaux de véhiculeur sont revêtus d'un liquide de dépôt d'une résine, ce liquide peut contenir des adjuvants tels que des agents d'adhésivité, des durcisseurs, des lubrifiants, des matières conductrices de l'électricité, des agents de réglage de charge, et analogue.

30 Lorsque le développateur selon l'invention est utilisé dans un agent de développement à un seul composant ou un agent de développement à deux composants, le développateur est transmis au client dans un récipient. Le récipient de développateur est utilisé par montage dans un appareil de
35 formation d'images, par exemple un copieur ou une imprimante.

Le récipient du développateur n'est pas particulièrement limité. Tout récipient connu, tel que des récipients

analogues à des flacons et à des cartouches, peut être utilisé. En outre, les appareils de formation d'images dans lesquels le développeur selon l'invention est utilisé ne présentent pas non plus de limitation particulière et
5 comprennent des appareils de formation d'images électrostatiques connus, tels que les copieurs et imprimantes.

La figure unique est un schéma représentant un appareil 100 de formation d'images utile dans le procédé de formation d'images selon l'invention.

10 Comme représenté sur la figure, un récipient 1 de développeur est monté horizontalement et de façon amovible dans un dispositif 10 d'alimentation en développeur de l'appareil 100 de formation d'images. Le dispositif 10 d'alimentation comprend un organe 12 de support de récipient
15 de développeur qui supporte le récipient 1 afin que l'ouverture 2 du récipient conduise à une partie 16 d'alimentation en développeur formée dans le dispositif 30 de développement de l'appareil 100 de formation d'images. En outre, le dispositif 10 d'alimentation en développeur
20 comprend un organe 14 d'entraînement en rotation du récipient qui fait tourner le récipient 1 afin que celui-ci tourne autour de son axe central. Un développeur t est évacué par l'ouverture 2 vers la partie 16 d'alimentation en développeur.

25 Comme l'indique la figure, une couche d'un agent de développement contenant le développeur t se forme sur un rouleau 32 de développement. D'autre part, un photorécepteur 20 (c'est-à-dire un organe de support d'image) est chargé
30 par un organe de charge 22. Ensuite, un dispositif 24 d'irradiation par la lumière d'une image éclaire le photorécepteur chargé avec de la lumière, pour la formation d'une image électrostatique latente sur le photorécepteur 20. Cette image latente est développée par la couche pour former
35 une image de développeur sur le photorécepteur 20. L'image de développeur est reportée sur un papier récepteur P à l'aide d'un dispositif 40 de report. Ensuite, le photorécepteur 20 est nettoyé par un organe 50 de nettoyage.

L'image de développateur portée par le papier récepteur P est fixée. Un document est ainsi produit.

Après cette description générale de l'invention, on peut mieux comprendre celle-ci en référence à certains
 5 exemples particuliers donnés à titre illustratif et non limitatif. Dans la description des exemples qui suivent, les valeurs représentent des rapports pondéraux exprimés en parties, sauf indication contraire.

EXEMPLES

10 Exemples 1 et 2

Les ingrédients suivants ont été mélangés dans un mélangeur "Henshel".

	Résine de polyester A	100
	Polypropylène de faible masse moléculaire	
15	("Viscol 550P", fabriqué par Sanyo Chemical Industries Ltd.)	5
	Noir de carbone ("#44" fabriqué par Mitsubishi Chemical Corp.)	10
	Composé azoïque contenant un métal	1

20 Comme représenté dans le tableau 3, le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant (résine de polyester A) a été noté à 8 000 et la demi-largeur du pic était égale à 13 000. En outre, les ingrédients acide et alcool de la résine de polyester A
 25 sont indiqués dans le tableau 1.

Le mélange a été chauffé à une température comprise entre 130 et 140 °C et malaxé pendant 30 min environ à l'aide d'une calandre. Le mélange malaxé a été refroidi à température ambiante, puis pulvérisé avec un pulvérisateur,
 30 par exemple un broyeur à projection en courant gazeux. Le mélange pulvérisé a subi un classement dans un classificateur pneumatique. Ainsi, des développateurs mères ayant un diamètre particulaire moyen en volume de 11,5 µm (exemple 1) et 7,5 µm (exemple 2) ont été préparés. Une silice hydrophobe a été ajoutée à chacun des développateurs mères
 35 préparés à raison de 0,5 % en poids. Ainsi, on a préparé les développateurs des exemples 1 et 2.

Exemple comparatif 1

La procédure de préparation du développateur de l'exemple 2 a été répétée, mais la résine de polyester A a été remplacée par une résine de polyester B.

5 Comme l'indique le tableau 3, le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant (résine de polyester B) a été noté à 11 000 et la demi-largeur du pic était égale à 300 000.

10 Ainsi, on a préparé un développateur de l'exemple comparatif 1.

Exemple 3

La procédure de préparation de l'exemple 2 a été répétée, mais la composition du développateur était la suivante :

15	Résine de polyester C	100
	Cire de riz oxydée	5
	Noir de carbone ("#44" fabriqué par Mitsubishi Chemical Corp.)	10
	Composé d'un sel d'ammonium quaternaire	1

20 Comme l'indique le tableau 3, le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant (résine de polyester C) a été noté à 7 800 et la demi-largeur du pic était égale à 12 000.

Un développateur de l'exemple 3 a ainsi été préparé.

Exemple 4

25 La procédure de préparation de l'exemple 2 a été répétée, mais la composition du développateur était la suivante :

	Résine de polyester D	50
30	Résine de polyester E	50
	Cire de carnauba (soumise à un traitement dans lequel les acides gras libres sont retirés de la cire)	5
	Noir de carbone ("#44" fabriqué par Mitsubishi Chemical Corp.)	10
35	Composé azoïque contenant un métal	1

Comme l'indique le tableau 3, le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant (mélange des résines de polyester D et E) a été noté à 6 000, et la demi-largeur du pic était égale à 10 000.

5 Un développateur de l'exemple 4 a ainsi été préparé.

Exemple 5

La procédure de préparation de l'exemple 4 a été répétée, mais la résine de polyester E a été remplacée par une résine de polyester F et le diamètre particulaire moyen
10 en volume a été modifié à 6,5 μm .

Comme l'indique le tableau 3, le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant (mélange des résines de polyester D et F) a été noté à 5 900 et la demi-largeur du pic était de 9 800.

15 Un développateur de l'exemple 5 a ainsi été préparé.

Exemple 6

La procédure de préparation de l'exemple 4 a été répétée, mais le composé azoïque contenant un métal a été remplacé par un complexe de Zr (IV) d'acide salicylique.

20 Comme représenté dans le tableau 3, le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant (mélange des résines de polyester D et E) a été noté à 5 900 et la demi-largeur du pic était de 9 900.

Un développateur de l'exemple 6 a ainsi été préparé.

Exemple 7

La procédure de préparation de l'exemple 4 a été répétée, mais le diamètre particulaire moyen était égal à 9,5 μm et la composition du développateur était la suivante :

	Résine de polyester G	45
30	Résine de polyester H	45
	Résine de styrène et acrylique (résine possédant une masse moléculaire moyenne en masse de 25 800, une température Tg de 65 °C, une concentration de matières insolubles dans le	
35	chloroforme de 3 %, et une température de ramollissement de 140 °C avec un pic de distribution de masse moléculaire observé à 4 200)	15

	Cire de carnauba (soumise à un traitement d'extraction des acides gras libres de la cire)	5
	Noir de carbone ("#44" fabriqué par Mitsubishi Chemical Corp.)	10
5	Complexe de Fe (III) d'acide salicylique	1
10	Comme l'indique le tableau 3, le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant (mélange des résines de polyester G et H et de la résine de styrène et acrylique) a été noté à 6 100, et la demi-largeur du pic était égale à 11 000.	

Un développeur de l'exemple 7 a ainsi été préparé.

Exemple 8

La procédure de préparation de l'exemple 2 a été répétée, mais la composition du développeur était la suivante :

	Résine de polyester I	45
	Résine de polyester J	45
20	Résine de styrène et de méthacrylate de méthyle (résine ayant une masse moléculaire moyenne en masse de 20 000, une température Tg de 65 °C, une concentration de matières insolubles dans le chloroforme de 5 % et une température de ramollissement de 135 °C avec un pic de distribution de masse moléculaire observé à 6 300)	10
25	Cire de riz oxydée (indice d'acide égal à 15)	5
	Noir de carbone ("#44" fabriqué par Mitsubishi Chemical Corp.)	8
30	Colorant azoïque contenant un métal ("S-34" fabriqué par Orient Chemical Industries Co., Ltd.)	2

Comme l'indique le tableau 3, le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant (mélange des résines de polyester I et J et de la résine de styrène et méthacrylate de méthyle) a été noté à 5 500, et la demi-largeur du pic était égale à 9 000.

Un développeur de l'exemple 8 a ainsi été préparé.

Exemple 9

La procédure de préparation de développateur de l'exemple 8 a été répétée, mais la résine de polyester J a été remplacée par une résine de polyester K.

5 Le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant a été observé à 5 600 et la demi-largeur du pic était égale à 9 300.

Un développateur de l'exemple 9 a ainsi été préparé.

Exemple 10

10 La procédure de préparation de développateur de l'exemple 8 a été répétée, mais la résine de polyester I a été remplacée par une résine de polyester L.

Le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant a été observé à 5 700 et
15 la demi-largeur du pic était égale à 9 400.

Un développateur de l'exemple 10 a ainsi été préparé.

Exemple 11

La procédure de préparation de développateur de l'exemple 8 a été répétée, mais la résine de polyester I a
20 été remplacée par une résine de polyester M.

Le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant a été observé à 5 500 et la demi-largeur du pic était égale à 9 600.

Un développateur de l'exemple 11 a ainsi été préparé.

25 Exemple 12

La procédure de préparation de développateur de l'exemple 8 a été répétée, mais la résine de polyester J a été remplacée par une résine de polyester N.

30 Le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant a été observé à 5 400 et la demi-largeur du pic était égale à 9 400.

Un développateur de l'exemple 12 a ainsi été préparé.

Exemple 13

35 La procédure de préparation de développateur de l'exemple 8 a été répétée, mais la résine de polyester J a été remplacée par une résine de polyester O.

Le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant a été observé à 5 600 et la demi-largeur du pic était égale à 9 300.

Un développateur de l'exemple 13 a ainsi été préparé.

5 Exemple 14

La procédure de préparation de développateur de l'exemple 8 a été répétée, mais la résine de polyester I a été remplacée par une résine de polyester P.

10 Le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant a été observé à 8 200 et la demi-largeur du pic était égale à 13 000.

Un développateur de l'exemple 14 a ainsi été préparé.

Exemple 15

15 La procédure de préparation de développateur de l'exemple 8 a été répétée, mais la résine de polyester I a été remplacée par une résine de polyester Q.

Le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant a été observé à 4 800 et la demi-largeur du pic était égale à 9 000.

20 Un développateur de l'exemple 15 a ainsi été préparé.

Exemple 16

La procédure de préparation de développateur de l'exemple 8 a été répétée, mais la résine de polyester J a été remplacée par une résine de polyester R.

25 Le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant a été observé à 8 200 et la demi-largeur du pic était égale à 12 000.

Un développateur de l'exemple 16 a ainsi été préparé.

Exemple 17

30 La procédure de préparation de développateur de l'exemple 8 a été répétée, mais la résine de polyester J a été remplacée par une résine de polyester S.

35 Le pic principal de la courbe de distribution de masse moléculaire de la résine de liant a été observé à 5 100 et la demi-largeur du pic était égale à 8 800.

Un développateur de l'exemple 17 a ainsi été préparé.

Les développateurs ainsi préparés ont été évalués par les procédés suivants.

(1) Propriété de fixage

Un développateur a été disposé dans un copieur "MF 2200" fabriqué par Ricoh Co. Ltd. dont l'unité de fixage a été modifiée et dans lequel un rouleau revêtu de "Teflon" a été utilisé comme rouleau de fixage, et une image de développateur a été formée sur un papier récepteur appelé papier de copie type "6200" fabriqué par Ricoh Co. Ltd.

L'image de développateur a été fixée avec changement de la température de fixage du rouleau de fixage pour la détermination de la température de décalque à froid (c'est-à-dire la température minimale de fixage) et de la température de décalque à chaud (c'est-à-dire la température de fixage au-delà de laquelle un problème de décalque à chaud se pose). Ainsi l'aptitude au fixage à basse température et la résistance à la décalque à chaud du développateur ont été évaluées. La température minimale de fixage des développeurs classiques qui peuvent être fixés à basse température est comprise entre environ 140 et 150 °C.

Les conditions de fixage, lors de l'évaluation de l'aptitude au fixage à basse température, étaient les suivantes :

vitesse d'avance du papier : 120 à 150 mm/s
pression du rouleau de fixage : 1,2 bar
largeur d'emprise de la région de fixage : 3 mm

Les conditions de fixage, lors de l'évaluation de la résistance à la décalque à chaud, étaient les suivantes :

vitesse d'avance du papier : 50 mm/s
pression du rouleau de fixage : 2,0 bar
largeur d'emprise de la région de fixage : 4,5 mm

L'aptitude au fixage à basse température a été classée suivant cinq niveaux qui sont :

- ◎ : température minimale de fixage inférieure à 130 °C
- : température minimale de fixage comprise entre 130 et 140 °C
- : température minimale de fixage comprise entre 140 et 150 °C

Δ : température minimale de fixage comprise entre 150 et 160 °C

X : température minimale de fixage supérieure à 160 °C

5 La résistance à la décalque à chaque a été classée suivant cinq niveaux qui sont :

⊙ : température de décalque à chaud inférieure à 201 °C

O : température de décalque à chaud comprise entre 200 et 191 °C

10 □ : température de décalque à chaud comprise entre 190 et 181 °C

Δ : température de décalque à chaud comprise entre 180 et 171 °C

X : température de décalque à chaud supérieure à 170 °C

(2) Propriété de conservation

15 20 g de développateur ont été placés dans un récipient de verre de 20 cm³. Le récipient de verre a été secoué 50 fois afin que le développateur se condense. Le récipient de verre contenant le développateur a été gardé 24 h dans une chambre à température réglée à 50 °C. Le récipient de verre
20 a alors été refroidi à température ambiante. La pénétration du développateur a été mesurée à l'aide d'un appareil d'essais de pénétration. La résistance à la conservation a été classée suivant cinq niveaux qui sont :

25 ⊙ : la pénétration est indéfinie (c'est-à-dire que l'aiguille traverse toute la couche de développateur)

O : la pénétration est supérieure à 25 mm

□ : la pénétration est comprise entre 25 et 20 mm

Δ : la pénétration est comprise entre 20 et 15 mm

X : la pénétration est inférieure à 15 mm

30 La composition et les propriétés physiques des résines de polyester A à S sont indiquées dans les tableaux 1 et 2. En outre, les résultats d'évaluation sont indiqués dans le tableau 3.

Tableau 1

		Résine de polyester										
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
5	Composé acide	TPA	O	O				O	O		O	
		IPA					O			O		
		FA			O	O						O
		DSA	O	O				O	O		O	
		TAA	O	O	O	O	O	O	O	O	O	
10	Composé alcool	BAP	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
		BAE	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
15	Pro- priétés phy- siques	Mw	11 000	104 100	10 000	5 000	6 000	6 100	5 100	5 800	5 200	10 000
		Mp	5 800	15 000	5 800	4 000	3 500	3 600	4 100	3 600	3 400	7 600
		AV	23	20	26	20	47	40	32	34	36	25
		HV	40	38	35	40	42	45	41	45	32	36
		SP	140	141	137	100	145	151	98	145	95	140
		Tg	67	66	62	63	61	62	63	61	64	61
		CF-INS	25	5	8	0	8	30	0	20	0	21
Type de résine					PE1	PE2	PE2	PE1	PE2	PE1	PE2	

- 20 TPA : acide téréphtalique
IPA : acide isophtalique
FA : acide fumarique
DSA : anhydride d'acide dodécénylsuccinique
TAA : anhydride d'acide triméllitique
- 25 BAP : bisphénol A (2,2) oxyde de propylène
BAE : bisphénol A (2,2) oxyde d'éthylène
Mw : masse moléculaire moyenne en masse
Mp : masse moléculaire du pic
AV : indice d'acide (mg KOH/g)
- 30 HV : indice d'hydroxyle (mg KOH/g)
Sp : température de ramollissement (°C)
Tg : température de transition vitreuse (°C)
CF-INS : teneur en matières insolubles dans le chloroforme
(% en poids)
- 35 PE1 : résine de polyester 1
PE2 : résine de polyester 2

Tableau 2

		Résine de polyester								
		K	L	M	N	O	P	Q	R	S
5	Composé acide	TPA	O	O	O			O	O	
		IPA					O			
		FA				O	O		O	O
		DSA	O	O	O			O	O	
		TAA	O	O	O	O	O	O		O
10	Composé alcool	EG								O
		BAP	O	O	O	O	O	O	O	O
		BAE	O	O	O	O	O	O	O	O
15	Pro-priétés phy-siques	Mw	8 000	5 300	5 500	11 000	9 800	7 000	5 000	13 000
		Mp	6 000	3 300	4 400	7 700	7 500	4 500	4 000	8 900
		AV	27	48	40	47	40	35	34	38
		HV	34	39	55	42	54	30	28	35
		SP	137	100	101	141	142	120	87	164
		Tg	62	62	63	60	62	65	62	61
		CF-INS	23	0	0	18	23	0	0	23
20	Type de résine	PE2	PE1, élevé AV	PE1, élevé HV	PE2, élevé AV	PE2, élevé HV	PE1, élevé SP	PE1, faible SP	PE2, élevé SP	PE2, faible SP

EG : éthylèneglycol

Tableau 3

	VAPD (μ m)	MP	HW	CF-INS (%)	Aptitude au fixage à basse température	Résistance à la décalque à chaud	Propriété de conser- vation	Résolu- tion d'image
5	Ex. 1	11,5	8 000	13 000	20	O	O	□
	Ex. 2	7,5	8 000	13 000	20	O	O	□
	Ex. 3	7,5	7 800	12 000	2	O	□	□
	Ex. 4	7,5	6 000	10 000	14	⊙	□	O
	Ex. 5	6,5	5 900	9 800	14	⊙	⊙	O
10	Ex. 6	7,5	5 900	9 900	15	⊙	⊙	O
	Ex. 7	9,5	6 100	11 000	9	⊙	⊙	O
	Ex. 8	7,5	5 500	9 000	9	⊙	O—⊙	O
	Ex. 9	7,5	5 600	9 300	5	□—O	O	⊙
	Ex. 10	7,5	5 700	9 400	9	O	Δ	O
15	Ex. 11	7,5	5 500	9 600	10	O	O—⊙	O
	Ex. 12	7,5	5 400	9 400	6	O	X—Δ	O
	Ex. 13	7,5	5 600	9 300	11	O	O—⊙	O
	Ex. 14	7,5	8 200	13 000	9	□	O—⊙	O
	Ex. 15	7,5	4 800	9 000	9	⊙	X—Δ	O
20	Ex. 16	7,5	8 200	12 000	11	□	O—⊙	O
	Ex. 17	7,5	5 100	8 800	6	⊙	X—Δ	O
	Ex. comp. 1	7,5	11 000	300 000	0	□	□	□

VAPD : diamètre particulaire moyen en volume du développeur

MP : masse moléculaire moyenne principale de la résine de liant incorporée au développeur

HW : demi-largeur du pic de la courbe de distribution de masse moléculaire

CF-INS : concentration des matières insolubles dans le chloroforme du développeur

Comme on peut le noter d'après le tableau 3, les développeurs selon l'invention, notamment ceux des exemples 5 à 8, présentent une combinaison d'une bonne apti-

tude au fixage à basse température, d'une bonne résistance

à la décalque à chaud et d'une bonne propriété de conservation.

5 Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux développateurs, récipients, appareils et procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemple non limitatif sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Développeur électrophotographique, comprenant une résine de liant, un colorant et un agent de séparation, caractérisé en ce que la résine de liant comporte un ou
5 plusieurs ingrédients solubles dans le tétrahydrofuranne, et l'ingrédient ou les ingrédients possèdent une distribution de masse moléculaire telle qu'un pic au moins est présent entre 1 000 et 10 000, et le pic a une demi-largeur qui ne dépasse pas 15 000.
- 10 2. Développeur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la demi-largeur ne dépasse pas 10 000.
3. Développeur selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la résine de liant est une résine de polyester.
- 15 4. Développeur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la résine de liant comporte en outre un ou plusieurs ingrédients insolubles dans le chloroforme qui sont présents dans la résine de liant en quantité inférieure à 50 % en poids.
- 20 5. Développeur selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'ingrédient ou les ingrédients insolubles dans le chloroforme sont présents dans la résine de liant en quantité comprise entre 5 et 40 % en poids.
- 25 6. Développeur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la résine de liant prend un état à îlots dans une phase continue dans laquelle l'ingrédient ou les ingrédients de masse moléculaire relativement faible constituent la phase continue et l'ingrédient ou les ingrédients de masse moléculaire relativement
30 élevée constituent l'état d'îlots.
- 35 7. Développeur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la résine de liant comporte au moins deux résines A et B, la résine A ayant une température de ramollissement A et contenant un ou plusieurs ingrédients A solubles dans le tétrahydrofuranne, la résine B ayant une température de ramollissement B et comprenant un ou plusieurs ingrédients B solubles dans le tétrahydrofuranne, et la température de ramollissement A est

supérieure à la température de ramollissement B d'au moins 25 °C, et chacun des ingrédients A et B a une distribution de masse moléculaire telle qu'au moins un pic est présent entre 1 000 et 10 000.

5 8. Développateur selon la revendication 7, caractérisé en ce que la résine A comporte en outre un ou plusieurs ingrédients A' insolubles dans le chloroforme, et l'ingrédient ou les ingrédients A' sont présents dans la résine A en quantité inférieure à 50 % en poids.

10 9. Développateur selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'ingrédient ou les ingrédients A' sont présents dans la résine A en quantité comprise entre 5 et 40 % en poids.

15 10. Développateur selon la revendication 7, caractérisé en ce que la résine A contient une résine de polyester 2 ayant une température de ramollissement comprise entre 120 °C et 160 °C, et la résine de polyester B contient une résine de polyester 1 ayant une température de ramollissement comprise entre 90 °C et 110 °C.

20 11. Développateur selon la revendication 10, caractérisé en ce que la résine de polyester 1 a un constituant acide 1 choisi dans le groupe formé par les acides benzène-carboxyliques, les anhydrides d'acide benzènegarboxylique, les acides dicarboxyliques insaturés et les anhydrides
25 d'acide dicarboxylique insaturé, et la résine de polyester 2 a un ingrédient acide 2 choisi dans le groupe formé par les anhydrides d'acide benzènegarboxylique, les acides dicarboxyliques insaturés et les anhydrides d'acide dicarboxylique insaturé, et les ingrédients acides 1 et 2
30 des résines de polyester 1 et 2 sont différents.

12. Développateur selon l'une quelconque des revendications 2 à 11, caractérisé en ce que la résine de polyester a un indice d'acide compris entre 8 et 45 mg KOH/g et un indice d'hydroxyle qui ne dépasse pas 50 mg KOH/g.

35 13. Développateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le développateur contient en outre un composé métallique d'acide salicylique.

14. Développateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le développateur contient en outre un agent de séparation sélectionné dans le groupe constitué par les cires de carnauba soumises à un traitement d'extraction des acides gras libres des cires de carnauba, des cires de montagne et des cires de riz oxydées.

15. Développateur selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le développateur a un diamètre particulaire moyen en volume compris entre 5 et 10 μm .

16. Récipient de développateur contenant un développateur électrophotographique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

17. Appareil de formation d'images électrophotographiques, caractérisé en ce qu'il comprend :

un organe (20) de support d'image qui porte une image électrostatique latente, et

un développateur électrophotographique qui développe l'image électrostatique latente sous forme d'une image de développateur, le développateur étant selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

18. Procédé de formation d'une image électrophotographique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

la formation d'une image électrostatique latente sur un organe de support d'image, et

le développement de l'image électrostatique latente avec un développateur électrophotographique selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, avec formation d'une image de développateur.

